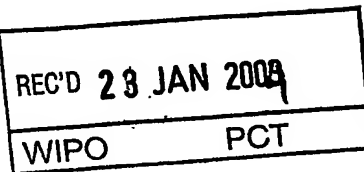


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP03/13920



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 59 403.1

**Anmeldetag:** 19. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** Cognis Deutschland GmbH & Co KG,  
Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder  
Alkenyloliglykosidcarbonsäure-Salzen

**IPC:** C 07 H 15/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

# **Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloliglykosidcarbonsäure-Salzen**

## **Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der oberflächenaktiven Verbindungen und betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von speziellen Aniontensiden, welche sich durch einen verminderten Gehalt an organischen Chlorverbindungen auszeichnen.

## **Stand der Technik**

Carboxylierungsprodukte von Alk(en)yloligoglykosiden stellen anionische Tenside dar, die gegenüber den nicht-derivatisierten Homologen über verbesserte Eigenschaften im Bereich der Schaumbildung, Viskosität und Sensorik verfügen. Üblicherweise erfolgt ihre Herstellung durch Umsetzung der Glykoside mit Halogencarbonsäuresalzen, speziell Natriumchloracetat in wässriger Lösung. In Abhängigkeit der Menge des eingesetzten Alkylierungsmittels werden einige oder alle der zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen umgesetzt. Da diese Reaktion in der Regel einen Überschuss des Alkylierungsmittels erfordert, finden sich in den Endprodukten stets noch Spuren organischer Chlorverbindungen, die bezogen beispielsweise auf Monochloracetat bis zu 2.000 ppm und auf das im Monochloracetat als Verunreinigung enthaltene Dichloracetat bis zu 500 ppm betragen können.

Für eine Anwendung insbesondere im Kosmetikbereich sind solche Mengen an Organochlorverbindungen nicht akzeptabel, da sie Hautirritationen verursachen können oder in sonstiger Weise aus physiologischen Gründen unerwünscht sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alk(en)yloligoglykosidcarbonsäure-Salzen zur Verfügung zu stellen, welches Produkte liefert, deren Gehalt an Organochlorverbindungen unter 35 ppm und vorzugsweise unter 10 ppm liegt.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein neues Verfahren zur Herstellung von wässrigen Pasten von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidcarbonsäure-Salzen mit vermindertem Gehalt an organischen Chlorverbindungen, welches sich dadurch auszeichnet, dass man die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside in an sich bekannter Weise mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen umsetzt und die Reaktionsprodukte bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120 °C einer alkalischen Nachbehandlung unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch alkalische Nachbehandlung der Pasten der Gehalt an organischen Chlorverbindungen in Summe mindestens unter 35 ppm, in der Regel sogar unter 10 ppm gesenkt werden kann.

#### Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die als eine der beiden Ausgangsstoffe für die Herstellung der Carbonsäuresalze in Frage kommen, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,

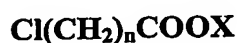


in der  $\text{R}^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoide der Kettenlänge  $C_8-C_{10}$  ( $DP = 1$  bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem  $C_8-C_{18}$ -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-%  $C_{12}$ -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoide auf Basis technischer  $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ( $DP = 1$  bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoide auf Basis von gehärtetem  $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem  $DP$  von 1 bis 1,8.

#### Halogen-carbonsäuren

Zur Einführung der Carboxylfunktionen in die Glykoside werden Halogen-carbonsäuren oder deren Salze eingesetzt, die vorzugsweise der Formel (II) folgen,



(II)

in der  $n$  für Zahlen von 1 bis 5 und  $X$  für Wasserstoff oder ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium steht. Insbesondere werden Chloressigsäure oder deren Natriumsalz verwendet.

#### Durchführung des Verfahrens

Die Carboxylierung der Alk(en)yloligoglykoside kann in an sich bekannter Weise, d.h. durch direkte Umsetzung der Reaktionspartner bei erhöhter Temperatur in wässriger Lösung durchgeführt werden. Dabei setzt man die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die Halogen-carbonsäuren bzw. deren Salze typischerweise im Molverhältnis 1 : 0,9 bis 1 : 5, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1 : 3 und insbesondere 1 : 1,2 bis 1 : 2 ein. Der Überschuss an Halogen-carbonsäuren richtet sich dabei in erster Linie nach der Anzahl der Carboxylfunktionen, die auf diese

Weise in das Molekül eingeführt werden sollen. Auf diese Weise werden wässrige Pasten von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidcarbonsäure-Salzen eingesetzt, die einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Gew.-% sowie Gehalte an organischen Chlorverbindungen von bis zu 2.500 ppm aufweisen. Zu deren Abbau werden die Pasten einer alkalischen Nachbehandlung unterworfen, d.h. durch Zugabe von wässrigen Alkaliverbindungen, vorzugsweise Natron- oder Kalilauge auf einen pH-Wert von 10 bis 14 und vorzugsweise 11 bis 13 eingestellt. Überraschend hat sich erwiesen, dass die Glykosidcarbonsäure-Salze unter diesen Bedingungen keine Hydrolyse erleiden. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Nachbehandlung - gegebenenfalls unter (autogenem) Druck - bei einer Temperatur von 60 bis 110°C, und insbesondere 70 bis 90 °C erwiesen. Weiterhin empfehlenswert ist es, die Nachbehandlung unter Ausschluss von Luftsauerstoff, also unter Inertgasabdeckung durchzuführen, um eine Verfärbung der Produkte zu verhindern. Die Reaktionszeit ergibt sich aus dem Zusammenwirken von pH-Wert und Temperatur und liegt typisch bei 2 bis 5 Stunden. Tatsächlich empfiehlt es sich, den Verlauf der Nachbehandlung durch Probennahme zu verfolgen und die Reaktion abubrechen, sobald der Gehalt an Monochlorverbindungen unter 5 ppm und an Dichlorverbindungen unter 30 ppm gesunken ist.

## Beispiele

---

### Beispiel 1

5

In einem Rührbehälter wurden 550 g einer 50 Gew.-%igen wässrigen Paste eines C<sub>12/14</sub>-Kokosalkyloligoglucosidcarboxylats (Plantapon® LGC, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) mit einem Restgehalt von 314 ppm Monochloracetat und 58 ppm Dichloracetat vorgelegt und mit 13,7 g wässriger 50 Gew.-%iger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 13,5 (gemessen in 10 Gew.-%iger Verdünnung) eingestellt. Anschließend wurde die Mischung unter einer Stickstoffabdeckung bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C über einen Zeitraum von 3 h gerührt. Das gereinigte Produkt wurde als gellgelbe Flüssigkeit erhalten und wies nach der Behandlung noch einen Monochloracetatgehalt von weniger als 1 ppm und einer Dichloracetatgehalt von weniger als 5 ppm auf.

15

### Beispiel 2

In einem Rührbehälter wurden 550 g einer 50 Gew.-%igen wässrigen Paste eines C<sub>12/14</sub>-Kokosalkyloligoglucosidcarboxylats (Plantapon® LGC, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) mit einem Restgehalt von 314 ppm Monochloracetat und 58 ppm Dichloracetat vorgelegt und mit 10,4 g wässriger 50 Gew.-%iger Kaliumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 13,5 (gemessen in 10 Gew.-%iger Verdünnung) eingestellt. Anschließend wurde die Mischung unter einer Stickstoffabdeckung bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C über einen Zeitraum von 2,5 h gerührt. Das gereinigte Produkt wurde als gellgelbe Flüssigkeit erhalten und wies nach der Behandlung noch einen Monochloracetatgehalt von weniger als 1 ppm und einer Dichloracetatgehalt von weniger als 5 ppm auf.

30

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Pasten von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidcarbonsäure-Salzen mit vermindertem Gehalt an organischen Chlorverbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside in an sich bekannter Weise mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen umsetzt und die Reaktionsprodukte bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120 °C einer alkalischen Nachbehandlung unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I) einsetzt,



in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Alkylglucoside der Formel (I) einsetzt, in der  $R^1$  für einen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, G für eine Glucoseeinheit und p für Zahlen von 1 bis 1,8 steht.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Halogencarbonsäuren oder deren Salze der Formel (II) einsetzt,



in der n für Zahlen von 1 bis 5 und X für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Alkylierungsmittel Chloressigsäure oder deren Natriumsalz einsetzt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die Halogencarbonsäuren bzw. deren Salze im Molverhältnis 1 : 0,9 bis 1 : 5 einsetzt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man wässrige Pasten von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidcarbonsäure-Salzen einsetzt, die einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-% aufweisen.
- 5 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die wässrigen Pasten durch Zugabe von wässrigen Alkaliverbindungen auf einen pH-Wert von 10 bis 14 einstellt.
- 10 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die wässrigen Pasten bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C nachbehandelt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die wässrigen Pasten solange nachbehandelt, bis der Gehalt an Monochlorverbindungen unter 5 ppm und an Dichlorverbindungen unter 30 ppm gesunken ist.



## Zusammenfassung

---

5 Vorgeschlagen wird ein neues Verfahren zur Herstellung von wässrigen Pasten von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidcarbonsäure-Salzen mit vermindertem Gehalt an organischen Chlorverbindungen, welches sich dadurch auszeichnet, dass man die Alkyl- und/oder Alkenyloliglykoside in an sich bekannter Weise mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen umsetzt und die Reaktionsprodukte bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120 °C einer alkalischen Nachbehandlung unterwirft.

10